

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 26 AVR. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

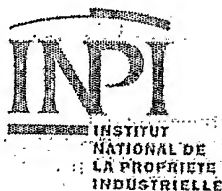
DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr


BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITE

 N°12236*01

 26bis, rue de Saint-Petersbourg
 75800 Paris Cédex 08
 Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Stéphane PALIX CABINET LAURENT ET CHARRAS 20 Rue Louis Chirpaz BP 32 69131 ECULLY France
Vos références pour ce dossier: F30-B-21222	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
		NOUVEAUX POLYMERES AMPHOTERES ASSOCIATIFS DE HAUT POIDS MOLECULAIRE ET LEURS APPLICATIONS	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		Pays ou organisation	Date N°
4-1 DEMANDEUR			
Nom	SNF SAS		
Rue	ZAC de Milieux		
Code postal et ville	42163 ANDREZIEUX		
Pays	France		
Nationalité	France		
Forme juridique	Société par actions simplifiée (SAS)		
N° SIREN	312 327 737		
5A MANDATAIRE			
Nom	PALIX		
Prénom	Stéphane		
Qualité	CPI: 99-305, Pas de pouvoir		
Cabinet ou Société	CABINET LAURENT ET CHARRAS		
Rue	20 Rue Louis Chirpaz		
	BP 32		
Code postal et ville	69131 ECULLY		
N° de téléphone	04.78.33.16.60		
N° de télécopie	04.78.33.13.82		
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS		Fichier électronique	Pages
Texte du brevet		textebrevet.pdf	22
Désignation d'inventeurs		D 17, R 4, AB 1	

7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant		
Numéro du compte client		272		
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	2.00	30.00
Total à acquitter	EURO			350.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Cabinet Laurent & Charras, S.Palix

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

DATE DE RECEPTION	7 avril 2004	
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: X
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0450701	Dépôt sur support CD:
Vos références pour ce dossier	F30-B-21222	

DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	SNF SAS
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION

NOUVEAUX POLYMERES AMPHOTERES ASSOCIATIFS DE HAUT POIDS MOLECULAIRE ET LEURS APPLICATIONS

DOCUMENTS ENVOYES

Design.PDF	ValidLog.PDF	fee-sheet.xml
package-data.xml	application-body.xml	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	indication-bio-deposit.xml	request.xml
Requetefr.PDF		

EFFECTUE PAR

Effectué par:	S.Palix
Date et heure de réception électronique:	7 avril 2004 14:14:51
Empreinte officielle du dépôt	41:9C:CB:27:2C:36:86:95:8F:77:35:37:30:06:D0:C5:8F:40:EB:A3

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
INSTITUT 26 bis, rue de Saint Polersbourg
NATIONAL DE 75000 PARIS cedex 08
LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

NOUVEAUX POLYMERES AMPHOTERES ASSOCIATIFS DE HAUT POIDS MOLECULAIRE ET LEURS APPLICATIONS

La présente invention concerne de nouveaux polymères amphotères associatifs
5 destinés à augmenter la viscosité des solutions aqueuses, ainsi que les
compositions aqueuses contenant ces polymères.

Par définition, on dira qu'un polymère est viscosifiant lorsqu'il augmente la
viscosité des solutions dans lesquelles il est dissous.

10

Parmi les polymères viscosifiants de solutions aqueuses appartenant à l'état de la
technique, les polymères synthétiques tels que les poly(meth)acrylamides,
éventuellement partiellement hydrolysés, et les poly(meth)acrylates et leurs
copolymères sont particulièrement connus. Ces polymères développent une
15 viscosité grâce à leur masse molaire et aux répulsions ioniques interchaînes. Le
mécanisme régissant la viscosité est lié à une hausse du volume hydrodynamique et
à des répulsions interchaînes.

Cependant, en présence d'électrolytes, de tensioactifs ou d'une température
20 d'utilisation élevée, ces polymères ne développent pas de bonnes propriétés
épaississantes, ce qui se traduit par une diminution forte de leur pouvoir
viscosifiant.

Afin d'améliorer les performances des polymères synthétiques précédemment cités,
25 ceux ci ont été modifiés par introduction de groupements hydrophobes. Les
polymères ainsi obtenus (comportant minoritairement des motifs apolaires et de
façon majoritaire des motifs à caractère hydrophile) sont appelés « associatifs ». Ils
nécessitent une masse moléculaire élevée et se caractérisent par le fait que lors de
leurs mises en solutions, leurs groupements hydrophobes s'associent afin de limiter
30 les interactions avec l'eau. La chute de viscosité liée à la présence d'électrolytes,

de tensioactifs ou de températures élevées, source de baisse du volume hydrodynamique, est compensée par les interactions attractives interchaînes.

5 Les polymères associatifs acryliques les plus répandus se présentent dans leur immense majorité, sous la forme d'une émulsion (dans l'eau ou inverse ou d'une dispersion aqueuse). Il est à noter que la polymérisation en émulsion inverse est une méthode de choix bien connue de l'homme du métier. Elle permet en particulier d'obtenir des polymères acryliques de haut poids moléculaire et peut
10 contenir une concentration raisonnablement élevée de polymère tout en restant fluide. De plus, la forte surface spécifique de la phase dispersée du polymère rend la solubilisation ou le gonflement du polymère très rapide.

Les monomères hydrophobes utilisés pour la préparation de ces polymères peuvent être de 2 types : non-ioniques et/ou ioniques.

15

Parmi les monomères hydrophobes non-ioniques, on peut citer :

- les esters d'acide (meth)acrylique à chaîne alkyle ou ethoxylée disponibles industriellement,
- et les dérivés d'acrylamide à chaîne alkyle ou dialkyle qui nécessitent, afin de
20 pouvoir les co-polymériser, une mise en œuvre difficile n'ayant connu aucun développement industriel à ce jour.

Parallèlement, l'utilisation de monomères hydrophobes ioniques a également été décrite. Il s'agit essentiellement :

- 25 - de dérivés allyliques cationiques, qui présentent une très mauvaise réactivité générant des dérives de composition, néfastes aux applications visées car formant des chaînes insolubles.
- ou de dérivés d'acryloyle hydrophobes ioniques (anioniques ou cationiques), ces derniers étant cités comme monomères potentiels mais très rarement
30 exemplifiés et jamais décrits sous la forme d'une poudre.

A l'occasion de recherches sur la préparation de nouveaux polymères amphotères permettant de viscosifier des compositions aqueuses, quelle que soit leur salinité, leur teneur en tensioactif ou leur température, la demanderesse s'est intéressée aux polymères associatifs amphotères.

5

On connaît dans l'art antérieur :

- 10 - Le brevet US 5071934 concernant la préparation de polymères cationiques associatifs, pouvant être interprétés comme amphotères dans les cas extrêmes, obtenus en émulsion. Aucun exemple n'est donné concernant la polymérisation pour obtenir des polymères amphotères : les exemples portent sur la copolymérisation en émulsion de l'acrylamide, du chlorure de méthylacrylamido propyltriméthyl ammonium (MAPTAC) et du diméthylaminopropyl acrylamide (DMAPA) quaternisée avec une chaîne alkyl
15 comportant de 8 à 14 carbones.
- Le brevet WO 01/40318 qui protège un nouveau mode de synthèse en solution liquide de polymères hydrophobes pouvant être amphotères mais non exemplifiés.
20
- Le brevet EXXON US 4650848 qui décrit des terpolymères associatifs AMD/AMD hydrophobes non chargés / bétaine : l'aspect amphotère de ces polymères est introduit par un monomère zwitterionique comportant à lui seul les 2 charges en quantités exactement égales.
25
- Le brevet Calgon WO 01/06999 relatif à des polymères de bas poids moléculaire (inférieur à 10000 g.mol^{-1}) amphotères hydrophobes, dont les groupements apolaires sont portés par un monomère anionique et/ou non ionique. De par leur très faible poids moléculaire, ces polymères n'ont pas
30 d'effet viscosifiant.

5

La demanderesse a trouvé et mis au point de nouveaux polymères acryliques
amphotères associatifs, caractérisés en ce qu'ils présentent un poids moléculaire
10 d'au moins 50000 g/mol, en pratique compris entre 50000 g/mol et 30.10^6 g/mol
et en ce qu'ils comprennent :

- [illegible]

R1,R2,R3,R4,R5,R6 indépendamment un hydrogène ou une chaîne alkyle contenant de 1 à 4 carbones

R7 : une chaîne alkyle ou aryl-alkyle comportant de 8 à 30 carbones

25 - de 1 à 99.9 mol % d'au moins un monomère anionique. Les monomères anioniques utiles dans la présente invention peuvent être choisis dans un large groupe. Ces monomères peuvent présenter des fonctionnalités acryliques, vinyliques, maléïques, fumariques, allyliques et contenir un groupe carboxy,

phosphonate, sulfonate, ou un autre groupe à charge anionique, ou bien le sel d'ammonium ou de métal alcalino terreux ou de métal alcalin correspondant d'un tel monomère. Des exemples de monomères convenables comprennent l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique et les monomères de type acide fort
5 présentant par exemple une fonction de type acide sulfonique ou acide phosphonique tels que l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide allylphosphonique, l'acide styrène sulfonique et leurs sels solubles dans l'eau
10 d'un métal alcalin, d'un métal alcalino terreux, et d'ammonium.

- et de 1 à 99 mol % d'au moins un monomère hydrosoluble non ionique. Les monomères non ioniques utiles selon l'invention peuvent être choisis dans le groupe comprenant les monomères vinyliques solubles dans l'eau. Des monomères préférés appartenant à cette classe sont avantageusement choisis
15 dans le groupe comprenant l'acrylamide et le méthacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N-N-diméthylacrylamide et le N-méthylolacrylamide. Egalement, peuvent être utilisés la N-vinylformamide, le N-vinyl acetamide, la N-vinylpyridine et/ou la N-vinylpyrrolidone. Un monomère non ionique préféré sera l'acrylamide.

20

Il a été trouvé, de manière surprenante, qu'il est possible d'obtenir des polymères associatifs développant, à poids moléculaire égal et quelles que soient les conditions d'utilisation, un effet viscosifiant de composition aqueuse supérieur à celui de l'art antérieur, en utilisant un polymère amphotère selon l'invention, à
25 base d'un ou d'un mélange de monomères cationiques hydrophobes dérivés d'acrylamide, à base d'un ou d'un mélange de monomères anioniques et à base d'un ou d'un mélange de monomères hydrosolubles non-ioniques.

En plus de l'effet viscosifiant qui est amélioré, la sélection de ce type de polymère
30 permet également d'obtenir des temps de mise en solution courts.

Les polymères de l'invention ne nécessitent pas de développement de procédé de polymérisation particulier. Ils peuvent être obtenus par toutes les techniques de polymérisation bien connues par l'homme de métier (polymérisation en solution, polymérisation en gel, polymérisation par précipitation, polymérisation en émulsion
5 (aqueuse ou inverse) suivie ou non d'une étape de spray drying, polymérisation en suspension, polymérisation micellaire suivie ou non d'une étape de précipitation).

L'invention concerne également les polymères amphotères associatifs précédemment décrits ramifiés ou/et réticulés. Les ramifiants (réticulants)
10 utilisables sont le N-méthylol acrylamide, le méthylène bis acrylamide, les allyléthers de sucrose, les diacrylates, les divinyliques et tout autre composé multifonctionnel susceptible de ramifier. On pourra aussi utiliser un des ramifiants connus des composés diallylés tels que le chlorure de methyl triallyl ammonium, la triallylamine, le chlorure de tetraallyl ammonium, le tetra allyloxyéthane, le tetra
15 allyl éthylène diamine, et plus généralement tous les composés polyallylés. Il est également possible de faire des polymères post réticulés comme par exemple par réaction d'amidation, d'esterification, de traitement aux rayons gamma...

L'invention concerne également l'utilisation des polymères associatifs précédemment décrits ramifiés ou/et réticulés ou non, ainsi que les gels les
20 contenant dans l'industrie du pétrole, du papier, du traitement de l'eau, l'industrie minière, des cosmétiques, du textile ou de la détergence.

Les polymères associatifs amphotères de l'invention sont préférentiellement des
25 polymères comprenant :

- de 0,005 à 10 mol% de monomère cationique hydrophobe
- de 5 à 90 mol% d'au moins un monomère anionique, avantageusement l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique et/ou l'acide 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonique et leurs sels
- 30 - et de 5 à 90 mol% d'au moins un monomère non ionique hydrosoluble, avantageusement l'acrylamide et/ou le méthacrylamide et/ou le

N-isopropylacrylamide et/ou le N-N-diméthylacrylamide et/ou le N-vinylformamide et/ou le N-vinyl acetamide et/ou le N-vinylpyrrolidone.

5 Selon une forme avantageuse, les polymères associatifs contiennent de 0,01 à 5 mol % de monomères hydrophobes et de 10 à 60 mol% de monomère anionique et de 35 à 90 mol% de monomère non ionique.

Préférentiellement, les polymères associatifs contiennent de 0,02 à 2 mol % de monomères hydrophobes et de 10 à 50 mol% de monomère anionique : acide
10 acrylique, acide méthacrylique et/ou acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et leurs sels, et de 48 à 90 mol% de monomère non ionique : acrylamide et/ou méthacrylamide et/ou N-isopropylacrylamide et/ou N-N-diméthylacrylamide et/ou N-vinylformamide et/ou N-vinyl acetamide et/ou N-vinylpyrrolidone..

15 Les monomères cationiques hydrophobes dérivés d'acrylamide préférés de l'invention sont le chlorure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium (DMPA Cl(C12)), le chlorure de N-méthacrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium (DMPMA Cl(C12)), le bromure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium (DMPA Br(C12)), le
20 bromure de N-méthacrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium (DMPMA Br(C12)), le chlorure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl ammonium (DMPA Cl(C18)), le chlorure de N-méthacrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl ammonium (DMPMA Cl(C18)), le bromure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl
25 ammonium (DMPA Br(C18)), le bromure de N-méthacrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl ammonium (DMPMA Br(C18)).

On notera que pour faciliter l'incorporation des monomères cationiques hydrophobes au cours de la polymérisation, il est connu de l'homme de l'art que
30 l'on peut utiliser des tensioactifs ioniques ou non. Dans le cadre de l'invention, la quantité de tensioactif ajoutée reste cependant très inférieure aux quantités

utilisées en polymérisation micellaire (qui sont de l'ordre de 20 moles et plus de tensioactif par mole de monomère hydrophobe).

De même l'utilisation de cosolvants de type, tert-butanol, isopropanol, butanol,
5 hexanol, pentanol, glycérol...peut être envisagée pour aider à la solubilisation de ces monomères.

De plus, optionnellement et en association avec les monomères de l'invention précédemment décrits (cationique hydrophobe dérivé de l'acrylamide + anionique
10 + non-ionique), un ou plusieurs autres monomères ioniques ou non, hydrosolubles ou non peuvent également être utilisés dans des proportions inférieures de préférence à 20 mol%. On pourra, par exemple, utiliser les monomères de type dialkylaminoalkyl (meth)acrylate, dialkylaminoalkyl (meth)acrylamide, diallylamine, methyldiallylamine et leurs sels d'ammonium quaternaire ou
15 d'acides...les dérivés de l'acrylamide comme les N-alkylacrylamide par exemple le N-tert-butylacrylamide, l'octylacrylamide ainsi que les N,N-dialkylacrylamides comme le N,N-dihexylacrylamide...les dérivés d'acide acrylique comme les hydroxyalkyl acrylates et méthacrylates ou d'autres monomères ioniques ou non, hydrosolubles ou non, tels que par exemple les dérivés allyliques, le styrène, les
20 esters d'acrylates pouvant comporter des chaînes éthoxylées ou non terminées par une chaîne alkyle ou arylalkyle...

De préférence, les polymères associatifs de l'invention se présentent sous une forme sèche, en poudre ou en billes et sont obtenus directement par polymérisation en gel, polymérisation par précipitation, polymérisation en suspension.

25 Selon une autre caractéristique, le poids moléculaire du polymère amphotère associatif est supérieur à 50000, avantageusement supérieur à 100 000 et de préférence supérieur à 200 000 g/mol. En pratique, les polymères sont utilisés à une concentration supérieure à 500 ppm, de préférence supérieure à 800 ppm et de
30 préférence supérieure à 1 000 ppm.

L'invention concerne également une composition aqueuse contenant les polymères associatifs précédemment décrits utilisés comme agent viscosant.

- 5 L'invention va maintenant être plus complètement illustrée à l'aide des exemples non limitatifs suivants, et en particulier qui ne sauraient être considérés comme se limitant aux compositions et aux formes des polymères.

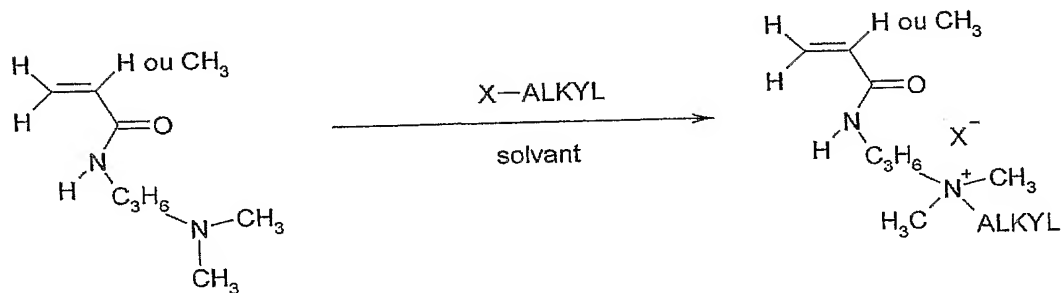
EXEMPLES

10

Synthèse des monomères cationiques

Les monomères cationiques hydrophobes dérivés d'acrylamide ou de méthacrylamide utilisés au cours des exemples ont été obtenus selon le schéma général de préparation bien connu de l'homme de métier et tel que décrit ci-après.

- 15 Il s'agit en fait d'une réaction de quaternisation d'une molécule de N,N-diméthylaminopropyl(méth)acrylamide (DMAP(M)A) par un halogénure d'alkyle ou d'arylalkyle, obtenue en milieu solvant à 50°C. Le procédé général de synthèse est en particulier décrit dans l'exemple 1 du brevet US3948979 où l'on a remplacé l'acrylate de N,N-diméthylaminoéthyle par le
- 20 N,N-diméthylaminopropylacrylamide (exemples A) ou par le N,N-diméthylaminopropylmethacrylamide (exemples M).



- 25 ALKYL : correspondant à une chaîne alkyle ou arylalkyle comportant de 8 à 30 carbones

X : un halogénure pouvant être bromure, chlorure, iodure, fluorure, ou n'importe quel contre ion de charge négative.

Préparation du polymère par polymérisation en gel (exemples g : Ag ou Mg) :

- 5 Dans un bécher, on dissout x mol% de monomère cationique hydrophobe dérivé d'acrylamide, y mol% d'acide acrylique, z mol% d'acrylamide dans l'eau afin d'obtenir une teneur en matière active de 30%. Des additifs précédemment décrits peuvent avantageusement être additionnés à cet instant pour améliorer la solubilisation des monomères. La somme de x+y+z est égale à 100. La solution est
10 alors agitée, refroidie et neutralisée par ajout de soude. La solution est alors introduite dans un dewar puis dégazée sous flux d'azote pour ôter l'oxygène.

La polymérisation est amorcée à l'aide d'un couple red/ox. La température augmente adiabatiquement.

15

Le gel obtenu est laissé 3 heures dans le dewar. Il est ensuite broyé puis séché une nuit à l'étuve. On obtient une poudre blanche qui est à nouveau broyée.

Préparation du polymère par polymérisation par précipitation (exemples p : Ap ou Mp) :

20

Le procédé utilisé est décrit dans l'exemple 3 du brevet de Rohm & Haas EP 63018 a été adapté à nos monomères.

- 25 Pour chacun des polymères obtenus, les masses molaires ont été déterminées par diffusion statique de la lumière.

EXEMPLE 1 : effet viscosifiant des polymères de l'invention en fonction des conditions d'utilisation

Les poudres obtenues ont été solubilisées dans différentes saumures et la viscosité des solutions a été mesurée dans différentes conditions de cisaillement et de température. Les résultats sont donnés dans les tableaux 1, 2 et 3.

Sauf précisé, le contre ion du monomère cationique est un chlorure, x correspond au pourcentage molaire du ou des monomères cationiques hydrophobes, y correspond au pourcentage molaire du monomère anionique.

Tableau 1 : mesure de viscosité des produits amphotères associatifs dans l'eau déionisée à 20°C.

	R7	x/y mol%	M _w (10 ⁶ g.mol ⁻¹)	C (ppm)	Viscosité (cps) à 7 s ⁻¹	Viscosité (cps) à 100 s ⁻¹
Ag1	C ₁₂ H ₂₅	0.7 / 27	6.4	10000	9780	685 ^a
Ap2	C ₁₈ H ₃₇	5 / 20	0.2	40000	2350	660 ^a
Ag3	C ₁₂ H ₂₅	1 / 27	2.5	5000	1040	205 ^a

Tableau 2 : mesure de viscosité des produits amphotères associatifs dans différentes saumures à 24°C.

	R7	x / y mol%	M _w (10 ⁶ g.mol ⁻¹)	C (ppm)	Concentration en sels de la saumure (ppm)	Viscosité (cps)
Ag4	C ₁₈ H ₃₇	0.035 / 30	16.8	1000	58500	9.8 ^b
Mg4	C ₁₈ H ₃₇	0.035 / 30	16.8	5000	5700	1350 ^c
Ag5	C ₁₂ H ₂₅	0.4 / 25	6.4	1000	58500	5.6 ^b
Ag6 ^{m,r}	C ₁₂ H ₂₅	0.4 / 25	6.4	5000	5700	3100 ^c
Ag7	C ₁₂ H ₂₅ /C ₁₈ H ₃₇	(0.5 / 0.05) / 30	6.4	5000	5700	10000 ^c
Ap8	C ₁₂ H ₂₅	5 / 20	0.2	40000	5700	165 ^a
Ag9 ⁿ	C ₁₂ H ₂₅	0.4 / 27	2.5	5000	0	3000 ^c

5 **Tableau 3 :** mesure de viscosité des produits amphotères associatifs à différentes températures

	R7	x / y mol%	M _w (10 ⁶ g.mol ⁻¹)	C (ppm)	Concentration en sels de la saumure (ppm)	T (°C)	Viscosité (cps)
Mg4	C ₁₈ H ₃₇	0.035 / 30	16.8	1500	5700	70	70 ^d
Ag10 ^{o,r}	C ₁₂ H ₂₅	0.6 / 25	6.4	2000	10800	65	300 ^a
Ag11 ^{p,r}	C ₁₂ H ₂₅	0.6 / 27	6.4	1500	32800	70	80 ^d
Ag12 ^a	C ₁₂ H ₂₅	0.4 / 20	6.4	5000	10800	50	3600 ^a
Ag13 ^r	C ₁₂ H ₂₅	0.7 / 27	6.4	2000	10800	65	380 ^a

C: concentration du polymère dans la saumure en ppm.

- a : la viscosité a été mesurée au Carry Med (type CSL 100) avec une géométrie cône-plan (diamètre = 6cm, angle = 2°) à 7 s^{-1} et 100 s^{-1} .
- b : mesure effectuée avec un viscosimètre Brookfield type LVT à 60 tours par minute.
- 5 c : mesure effectuée avec un viscosimètre Brookfield type DV-II+ à 30 tours par minute.
- d : la viscosité a été mesurée avec un viscosimètre Brookfield type LVT à 6 tours par minute.
- 10 m : polymère obtenu en présence d'un agent réticulant : 3 ppm de méthylène bis acrylamide (MBA).
- n : polymère comportant 1 mol% de tert-octylacrylamide.
- o : polymère comportant 2 mol% de N-isopropylacrylamide.
- p : polymère comportant 2 mol% d'2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique.
- 15 q : polymère comportant 2 mol% de N-vinylpyrrolidone.
- r : le contre ion du monomère hydrophobe n'est pas un chlorure mais un bromure.

EXEMPLE 2 : test de viscosité relative

20

Afin de pouvoir comparer précisément l'efficacité (pouvoir viscosifiant) des produits de l'invention, divers polymères ont été préparés dans des conditions rigoureusement identiques : même mode opératoire (cf préparation du polymère) et mêmes compositions molaires, selon le tableau ci-après.

25

	Monomère cationique			Monomère non ionique	Monomère anionique
	hydrophobe		Non hydrophobe	Hydrophobe	Non hydrophobe
	Type acrylamido	Type allylique		Type acrylate	
Inv.	OUI				OUI
xanio	NON	NON	NON	NON	OUI
xampho	NON	NON	OUI	NON	OUI
xHampho	NON	NON	OUI	OUI	OUI
xHLampho	NON	OUI	NON	NON	OUI
xHcatio	OUI	NON	NON	NON	NON

La viscosité des produits notés x (V_x) a été comparée à celle des polymères de l'invention (V_{inv}) dans différentes conditions (eau déionisée, saumure, à différentes concentrations et à différentes températures).

On notera le coefficient R, qui s'exprime en pourcentage, est défini par la relation suivante :

$$R = ((V_{inv} - V_x) / V_x) \times 100$$

Plus R est élevé, plus le pouvoir viscosifiant des polymères de l'invention diffère de celui des polymères « standards » de l'industrie.

Tableau 4 : mesure du coefficient R par rapport à un polymère obtenu par polymérisation en gel et contenant 0,035 mol% de monomère cationique et 30 mol% de monomère anionique (le polymère qui sert de référence est le Ag4).

Mesures de viscosité effectuées à 5000 ppm de polymère au Carry Med à $7s^{-1}$ à 20°C. La saumure à 5700 ppm de sels comporte 108 ppm d'ions divalents (chlorure de calcium et chlorure de magnésium).

Produits	Eau déionisée 20°C	Saumure à 5700 ppm 20°C	Eau déionisée 70°C
xanio	+ 64%	+ 249%	+ 22%
xampho	+ 61%	+ 254%	+ 25%
xHampho	+ 8%	+ 7%	+ 130%
xHLampho	+ 21%	+ 132%	+ 19%
xHcatio	+ 2000%	insoluble	+ 3800%

5

Tableau 5 : mesure du coefficient R par rapport à un polymère obtenu par polymérisation en gel et contenant 0,6 mol% de monomère cationique et 27 mol% de monomère anionique (le polymère de l'invention qui sert de référence est le Ag11).

10

Mesures de viscosité effectuées à 1500 ppm de polymère au Carry Med à $7s^{-1}$. La saumure à 32800 ppm de sels comporte 1040 ppm d'ions divalents (chlorure de calcium et chlorure de magnésium).

Produits	Eau déionisée 20°C	Saumure à 32800 ppm 20°C	Eau déionisée 70°C
xanio	+ 41%	+ 135%	+ 800%
xampho	+ 38%	+ 130%	+ 750%
xHampho	+ 11%	+ 31%	+ 208%
xHLampho	+ 100%	insoluble	+ 140%
xHcatio	+ 400%	+ 82%	+ 230%

15

Tableau 6 : mesure du coefficient R par rapport à un polymère obtenu par polymérisation par précipitation et contenant 5 mol% de monomère cationique et 20 mol% de monomère anionique (le polymère de l'invention qui sert de référence est le Ap8).

5

Mesures de viscosité effectuées à 40000 ppm de polymère au Carry Med à $7s^{-1}$. La saumure à 5700 ppm de sels comporte 108 ppm d'ions divalents (chlorure de calcium et chlorure de magnésium).

Produits	Eau déionisée 20°C	Saumure à 5700 ppm 20°C	Eau déionisée 70°C
xanio	+ 1100%	+ 1150%	+ 1570%
xampho	+ 1000%	+ 1130%	+ 1500%
xHampho	+ 163%	+ 790%	+ 4400%
xHLampho	+ 28%	+ 30%	+ 20%
xHcatio	+ 20%	+ 50%	+ 40%

10

CONCLUSION (tableaux 1 à 6)

On remarque que le fait d'utiliser, selon l'invention, un polymère amphotère à base d'un monomère cationique hydrophobe dérivé de l'acrylamide ou du méthacrylamide, permet d'accroître la viscosité des solutions d'eau déionisée mais aussi celle des solutions salées.

15

Cet effet d'accroissement de viscosité peut être obtenu même avec des polymères comportant très peu de monomère cationique hydrophobe et même à des concentrations de polymère faibles (<1000 ppm).

20

Le gain de viscosité peut également être observé à différentes températures, à différents taux de cisaillement et avec différentes méthodes de mesure.

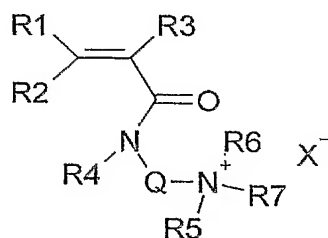
De plus, les nouveaux polymères associatifs amphotères de l'invention montrent, dans des conditions identiques de poids moléculaire et de composition molaire (anionicité et/ou cationicité), un niveau de performance (gain de viscosité) très significativement supérieur à celui obtenu par les polymères « standards »
5 (tableaux 4 à 6).

De par leurs propriétés physiques, les polymères de l'invention sont des ingrédients intéressants pour viscosifier toute composition à base d'eau.

- 10 L'invention couvre également tous les modes de réalisation et toutes les applications qui seront directement accessibles à l'homme de métier à la lecture de la présente demande, de ses connaissances propres, et éventuellement d'essais simples de routine.

REVENDICATIONS

- 1/ Polymère amphotère associatif caractérisé en ce qu'il présente un poids
 5 moléculaire supérieur à 50000 g/mol et en ce qu'il comprend :
- au moins un monomère cationique dérivé d'acrylamide portant une chaîne hydrophobe et de formule générale :



10

avec

R1, R2, R3, R4, R5, R6 indépendamment un hydrogène ou une chaîne alkyle contenant de 1 à 4 carbones

Q : une chaîne alkyle comportant de 1 à 8 carbones

15 R7 : une chaîne alkyle ou aryl-alkyle comportant de 8 à 30 carbones, de préférence de 8 à 20 carbones

X : un halogénure choisi dans le groupe comprenant le bromure, chlorure, iodure, fluorure, un contre ion de charge négative.

- de 1 à 99.9 mol % d'au moins un monomère anionique présentant des
 20 fonctionnalités acryliques, vinyliques, maléïques, fumariques, allyliques et contenant un groupe carboxy, phosphonate ou sulfonate et/ou leurs sels d'ammonium ou de métal alcalino terreux ou de métal alcalin
- et de 1 à 99 mol % d'au moins un monomère, hydrosoluble non ionique.

25



- 2/ Polymère amphotère associatif selon la revendication 1 caractérisé en ce que le monomère anionique est choisi dans le groupe comprenant l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, l'acide vinylsulfonique, l'acide vinylphosphonique, l'acide allylsulfonique, l'acide allylphosphonique et/ou leurs sels solubles dans l'eau d'un métal alcalin, d'un métal alcalino terreux, et d'ammonium.
- 3/ Polymère amphotère associatif selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le monomère hydrosoluble non ionique est choisi dans le groupe comprenant les monomères vinyliques solubles dans l'eau, lesquels sont avantageusement choisis dans le groupe comprenant l'acrylamide et le méthacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N-N-diméthylacrylamide et le N-méthylolacrylamide. Egalement, peuvent être utilisés la N-vinylformamide, le N-vinyl acetamide, la N-vinylpyridine et/ou la N-vinylpyrrolidone.
- 4/ Polymère amphotère associatif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que ledit polymère est ramifié et/ou réticulé à l'aide d'un agent ramifiant et/ou réticulant.
- 5/ Polymère amphotère associatif selon la revendication 4 caractérisés en ce que l'agent ramifiant et/ou réticulant est choisi dans le groupe comprenant le N-méthylol acrylamide, le méthylène bis acrylamide, les allyléthers de sucrose, les diacrylates, les divinyliques, les composés diallylés tels que le chlorure de methyl triallyl ammonium, la triallylamine, le chlorure de tetraallyl ammonium, le tetra allyloxyéthane, le tetra allyl éthylène diamine.
- 6/ Polymère amphotère associatif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'il se présente sous une forme sèche, en poudre ou en billes.

- 7/ Polymère amphotère associatif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'il comprend de
- 0,005 à 10 mol% de monomère cationique hydrophobe, de préférence de 0,01 à 5 mol% et de préférence de 0,02 à 2 mol%
 - 5 - de 5 à 90 mol% d'acide acrylique et/ou méthacrylique, et/ou acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et leur sel, de préférence de 10 à 60 mol% et de préférence de 10 à 50 mol%
 - et de 5 à 90 mol% d'acrylamide et/ou de méthacrylamide et/ou de N-isopropylacrylamide et/ou de N-N-diméthylacrylamide et/ou de N-vinylformamide et/ou de N-vinyl acetamide et/ou de N-vinylpyrrolidone, de préférence de 35 à 90 mol% et de préférence de 48 à 90 mol%.
- 10
- 8/ Polymère amphotère associatif selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que le monomère cationique hydrophobe dérivés d'acrylamide est choisi dans le groupe comprenant le chlorure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium, le chlorure de N-méthacrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium, le bromure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium, le bromure de N-méthacrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-dodécyl ammonium, le chlorure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl ammonium, le chlorure de N-méthacrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl ammonium, le bromure de N-acrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl ammonium, le bromure de N-méthacrylamidopropyl-N,N-diméthyl-N-octadécyl ammonium.
- 15
- 20
- 25
- 9/ Polymère amphotère associatif selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisés en ce qu'il contient en outre au moins un autre monomère ionique ou non, hydrosoluble ou non, représentant moins de 20 mol% et choisi dans le groupe comprenant les monomères de type dialkylaminoalkyl (meth)acrylate, dialkylaminoalkyl (meth)acrylamide, diallylamine, methyldiallylamine et leurs sels d'ammonium quaternaire ou d'acide, les
- 30

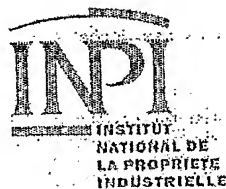


dérivés de l'acrylamide tels que les N-alkylacrylamide, notamment le N-tert-butylacrylamide, l'octylacrylamide ainsi que les N,N-dialkylacrylamides notamment le N,N-dihexylacrylamide, les dérivés d'acide acrylique notamment les hydroxyalkyl acrylates et méthacrylates, les dérivés allyliques, le styrène, les esters d'acrylates comportant des chaînes éthoxylées ou non terminées par une chaîne alkyle ou arylalkyle.

10/ Polymère amphotère associatif selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisés en ce qu'il a un poids moléculaire supérieur à 100000 g/mol et de préférence supérieur à 200000 g/mol.

11/ Composition aqueuse comprenant comme agent viscosifiant, au moins un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

12/ Utilisation des polymères associatifs selon l'une des revendications 1 à 10, ramifiés ou/et réticulés ou non, ainsi que les gels les contenant dans l'industrie du pétrole, du papier, du traitement de l'eau, de l'industrie minière, des cosmétiques, du textile ou de la détergence.



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ



Désignation de l'inventeur

Vos références pour ce dossier	F30-B-21222
N°D'ENREGISTREMENT NATIONAL	
TITRE DE L'INVENTION	
	NOUVEAUX POLYMERES AMPHOTERES ASSOCIATIFS DE HAUT POIDS MOLECULAIRE ET LEURS APPLICATIONS
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):	
Inventeur 1	
Nom	GAILLARD
Prénoms	Nicolas
Rue	24, avenue de Verdun
Code postal et ville	69630 CHAPONOST
Société d'appartenance	SNF SAS
Inventeur 2	
Nom	FAVERO
Prénoms	Cédrick
Rue	51, rue de Bel Air
Code postal et ville	69700 GIVORS
Société d'appartenance	SNF SAS

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT/FR2005/050196

